

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-123745

(43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

H01M 4/06

H01M 6/08

(21)Application number : 2001-319856

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 17.10.2001

(72)Inventor : KOBAYASHI NORIYUKI

YAMAMOTO KENTA

HONDA KAZUYOSHI

OYA KUNIYASU

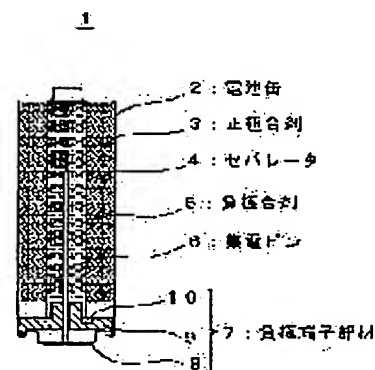
(54) ALKALINE ZINC BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline zinc battery having superior storage characteristic.

SOLUTION: In this alkaline zinc battery 1 using a positive electrode mix 3 including β nickel oxyhydroxide as a positive electrode active material, a negative electrode mix 5 using zinc as a main negative electrode active material, and alkaline aqueous solution as an electrolyte, the positive electrode mix 3 is prepared by mixing β nickel oxyhydroxide, graphite powder and potassium hydroxide aqueous solution by a predetermined weight ratio. The β nickel oxyhydroxide is prepared by chemical oxidation, the particle of spherical shape are used, and a content of sulfate radical included in the β nickel oxyhydroxide is within the range of 0.5 mass % or less. In this way an alkaline zinc battery of high storage characteristic can be manufactured.

第1の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-123745
(P2003-123745A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 2 4
4/06		4/06	D 5 H 0 5 0
6/08		6/08	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-319856(P2001-319856)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成13年10月17日 (2001. 10. 17)	(72) 発明者	小林 宣之 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニー福島株式会社内
		(72) 発明者	山本 賢太 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(74) 代理人	100090376 弁理士 山口 邦夫 (外1名)

最終頁に続く

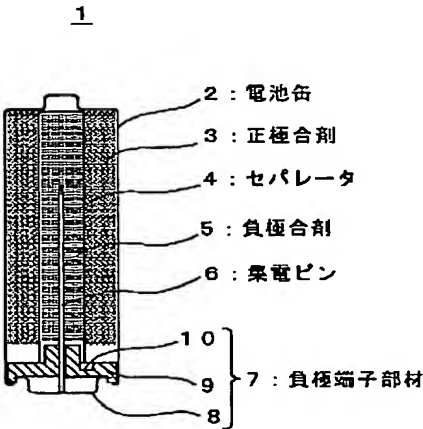
(54) 【発明の名称】 アルカリ亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤3、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤5、電解液としてアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池1において、正極合剤3は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で所定の割合で混合したものである。そのベータ型オキシ水酸化ニッケルは、化学酸化により製作され、粒子形状が球状のものをを用い、そして、このベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が0.5質量%以下の範囲とされる。これにより、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。

第1の実施の形態のアルカリ亜鉛電池



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、

上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲にあることを特徴とするアルカリ亜鉛電池。

【請求項2】 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ亜鉛電池。

【請求項3】 有底型円筒電池であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ亜鉛電池。

【請求項4】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガン正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲にあることを特徴とするアルカリ亜鉛電池。

【請求項5】 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状であることを特徴とする請求項4に記載のアルカリ亜鉛電池。

【請求項6】 有底型円筒電池であることを特徴とする請求項4に記載のアルカリ亜鉛電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル、またはベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを用いたアルカリ亜鉛電池に関する。詳しくは、正極活物質として、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとして水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られると共に、その中に含まれる硫酸根(SO_4^{2-})の量が所定の範囲にあるものを用いることによって、大電力放電でも長時間作動できる重負荷放電特性および保存特性がともに優れたものとなるようにしたアルカリ亜鉛電池に係るものである。

【0002】

【従来の技術】近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後もますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。現在、これらの機器には単三サイズの円筒形電池が主に使用されているが、こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければなら

ない。

【0003】この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガン正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ性水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガン、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源を始め、幅広く用いられている。

【0004】こうした小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描く。

【0005】このため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かである。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0006】このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用したアルカリ電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。しかしその反面、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、酸素発生が生じやすく、自己放電が大きいという問題を抱えていた。

【0007】この問題を解決する方法としては、例えば特開平10-214621号公報などにおいて、自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケル($\gamma\text{-NiOOH}$)を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造の電池が提案されている。また、比較的密度が高いベータ型オキシ水酸化ニッケル($\beta\text{-NiOOH}$)を正極活物質に使用した、インサイドアウト構造の電池が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルは比較的密度が低いいため、これを用いて構成する電池は、確かに自己放電が少なく、アルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量はかなり小さくなってしまいうという難点がある。

【0009】また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはガンマ型オキシ水酸化ニッケルより密度が高いため、これを用いて構成する電池は、放電容量が改良されたが、重

負荷放電特性および保存特性の改善が課題となっている。そこで、この発明は、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明に係るアルカリ亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、該ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲にあるものである。

【0011】例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子は球状である。ここで、球状とは、球状に近い状態のものを含む概念である。以下においても同様である。

【0012】この発明においては、正極活物質として化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルが用いられる。そして、このベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲とされる。

【0013】正極活物質にベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用するアルカリ亜鉛電池においては、電池を長期保存した場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと電解液であるアルカリ水溶液が反応し、酸素ガスが発生する。この反応は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルへ還元されるために、電池においては自己放電反応となり、製造直後は長時間の放電ができて、長期保存されると電池の放電時間が低下する。この自己放電反応はベータ型オキシ水酸化ニッケル中の硫酸根の含有量に関係する。そのため、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が、例えば0.5質量%より大きい場合、保存後電池の放電時間が短くなり、電池の保存性が低下する。したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲とされることにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが電解液との酸素ガス発生反応が極めて低減されるため、長期保存しても容量維持率の高い、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。

【0014】また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲であれば、電池の保存性はほぼ一定の効果を維持する。しかし、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの生産性を考慮すると、硫酸根の含有量の下限値は0.05質量%であることが好ましい。即ち硫酸根の含有量を0~0.05質量%の間に抑えるためには、大幅な工程の延長、または設備の大規模化が必要となるためである。

【0015】なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池

容量）を得ることが可能となる。

【0016】また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ水溶液を用いるアルカリ電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルを化学酸化することにより得られたものであり、該ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲にあるものである。例えば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは球状の形状を呈するものである。

【0017】この発明においては、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用可能である。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲とされる。

【0018】この場合も、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が、例えば0.5質量%より大きい場合は、電池の保存性が低下する。したがって、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根が0.5質量%以下の範囲とされることにより、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池が得られる。

【0019】また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合して用いることにより、正極/負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくすることが可能となる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。また、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、この発明の第1の実施の形態について説明する。図1は第1の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池1の構成を示している。このアルカリ亜鉛電池1は有底型円筒電池であって、正極活物質に化学酸化で製作された球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用したものである。

【0021】このアルカリ亜鉛電池1は、電池缶2と、正極合剤3と、セパレータ4と、負極合剤5と、集電ピン6と、負極端子部材7とから構成されている。

【0022】電池缶2は、例えばニッケルメッキが施された金属板をプレス加工して成形したものである。この電池缶2はアルカリ亜鉛電池1の正極端子も兼ねている。

【0023】正極合剤3は、中空円筒状をしており、電池缶2の内部に配される。この正極合剤3は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。導電剤と

して用いる炭素粉には黒鉛粉が用いられる。アルカリ性水溶液には、例えば水酸化カリウム水溶液が使用されるが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液も使用可能である。

【0024】この正極合剤3は、以下のようにして作製される。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケル、黒鉛粉、水酸化カリウム水溶液を重量比で80:10:10の割合で秤量し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合する。次に、混合した材料を中空円筒状に加圧成型して正極合剤3を得る。

【0025】セパレータ4は、有底円筒状をしており、正極合剤3の内側に配される。例えば、セパレータ4には、吸液性、保液性がよく、耐アルカリ性の優れた合成繊維の不織布が使用される。

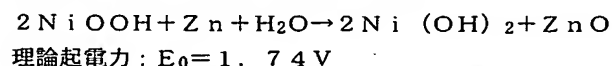
【0026】負極合剤5は、ゲル状であり、セパレータ4の中に充填される。この負極合剤5は、負極活物質となる粒状亜鉛と酸化亜鉛を、ゲル化剤を用いて電解液である水酸化カリウム水溶液に均一に分散混合させたものである。

【0027】負極端子部材7は、負極端子板8、絶縁体のガスカート9および安全弁10とから構成されている。負極端子板8には、黄銅製の集電ピン6が溶接されている。この負極端子部材7は電池缶2の開口部を封口する封口部材としても機能する。

【0028】図1に示すアルカリ亜鉛電池1は、以下のようにして製作される。まず、中空円筒状に加圧成型された正極合剤3を、電池缶2に装入する。次に、有底円筒状のセパレータ4を正極合剤3の中心部に挿入し、該セパレータ4の中にゲル状の負極合剤5を充填する。最後に、電池缶2に負極端子部材7を挿入し、電池缶2の開口部の縁部を内部に折り曲げ、この負極端子部材7を固定する。電池缶2に負極端子部材7を挿入する際、負極端子板8に溶接された集電ピン6は、ゲル状の負極合剤5に差し込まれる。

【0029】図1に示すアルカリ亜鉛電池1において、負極の集電は、負極端子板8に溶接された集電ピン6が負極合剤5に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤3と電池缶2とが接続されることで確保されている。なお、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の底の凸部（図示のアルカリ亜鉛電池1の上部）に正極端子が位置している。

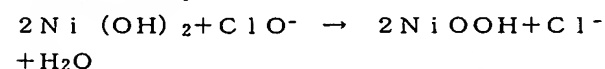
【0030】このアルカリ亜鉛電池1における放電反応および理論起電力は以下の通りである。



このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成される。

【0031】ここで、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルについてさらに

説明する。このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化により作製したものである。例えば、このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを、適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させることで得ることができる。このときの酸化反応は、以下の通りである。



【0032】このようにベータ型オキシ水酸化ニッケルを化学酸化により作製することで、その過程において、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} といった不純物イオンが液相中に流出して結晶内からある程度除去される。その結果、自己放電のより少ない、一次電池用の活物質に、より適したベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。因に、オキシ水酸化ニッケルの自己放電は、その結晶中に含まれる不純物イオン、特に硫酸根 SO_4^{2-} が電池の自己放電反応に関連があると考えられている。

【0033】なお、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルの結晶構造が異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：4.68 g/cm³）が生成され、一方pHがそれより大きな値では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：3.79 g/cm³）が生成される。

【0034】またこの際、出発原料となる水酸化ニッケルとしては、粒子の形状が球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものが用いられる。これにより、本実施の形態における正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状となる。

【0035】通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ（Tap）密度1.4~1.8（g/cm³）、バルク（Bulk）密度1.0~1.4（g/cm³）なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が球状であり、タップ（Tap）密度2.0~2.5（g/cm³）、バルク（Bulk）密度1.4~1.8（g/cm³）と、通常品に比べ高密度である。

【0036】タップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度（「かさ密度」ともいう）の測定方法は次の通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、このときの質量をA（g）、体積をB（cm³）、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた（タッピング）後の体積をC（cm³）とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク（Bulk）密度} = A/B \text{（g/cm}^3\text{）}$$

$$\text{タップ（Tap）密度} = A/C \text{（g/cm}^3\text{）}$$

【0037】また、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度は次の範囲内にある

ことが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度は $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク (Bulk) 密度は $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限值よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

【0038】図1に示すアルカリ亜鉛電池1を、4種の試験条件で特性評価を行った。条件1として、電池製造後に、 20°C の雰囲気中で 1.5W の定電力放電で放電終止電圧 1.0V に達するまでの放電時間を測定した。条件2として、電池製造後に、 20°C の雰囲気中で、 0.1W の定電力放電で放電終止電圧 1.0V に達するまでの放電時間を測定した。次に、条件3として、電池を 60°C の雰囲気中で20日間保存した後に 20°C の雰囲気に戻し、 1.5W の定電力放電で放電終止電圧 1.0V に達するまでの放電時間を測定した。条件4として、電池を 60°C の雰囲気中で20日間保存した後に 20°C の雰囲気に戻し、 0.1W の定電力放電で放電終止電圧 1.0V に達するまでの放電時間を測定した。

【0039】ここでは、以下の実施例1～16のアルカリ亜鉛電池1を検討した。実施例1～16は、正極合剤3に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が球状であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量を $0.005 \sim 0.7$ 質量%の範囲で変化させたものを用いて、上述したアルカリ亜鉛電池の作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。これら実施例1～16を上述の4種の試験条件の測定結果を表1に示す。

【表1】

	正極活物質	硫酸根の含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己放電率 (%)
			製作直後 (min)	60°C 20日間保存後 (min)		製作直後 (h)	60°C 20日間保存後 (h)	
実施例1	$\beta\text{-NiOOH}$	0.005	52	38	27	27	22	19
実施例2		0.01	52	38	27	27	22	19
実施例3		0.03	52	38	27	27	22	19
実施例4		0.05	52	38	27	27	22	19
実施例5		0.11	52	38	27	27	22	19
実施例6		0.24	52	38	27	27	22	19
実施例7		0.38	52	38	27	27	22	19
実施例8		0.4	52	38	27	27	22	19
実施例9		0.47	52	36	31	27	22	19
実施例10		0.51	52	31	40	27	20	26
実施例11		0.53	52	27	48	27	18	33
実施例12		0.55	52	24	54	27	14	48
実施例13		0.58	52	20	62	27	10	63
実施例14		0.61	52	18	65	27	9	67
実施例15		0.64	52	16	69	27	8	70
実施例16		0.7	52	14	73	27	7	74

* 放電条件：温度 20°C 、 1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

** 放電条件：温度 20°C 、 0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

【0041】表1の測定結果により、図2および図3のベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量と、 60°C 20日間保存後の放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図2は、重負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。図3は、軽負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。

【0042】図2により、重負荷放電の場合、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。即ちオキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が 0.5 質量%を超える場合、自己放電率が高くなるため、電池の保存特性が低下する。

【0043】図3により、軽負荷放電の場合も、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。

【0044】このように、正極活物質として化学酸化法

で製作され、硫酸根の含有量が 0.5 質量%以下の範囲にあるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることで、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。また、表1の測定結果により、アルカリ亜鉛電池1の製作直後の放電時間は、硫酸根の含有量による影響がないことを確認した。

【0045】次に、この発明の第2の実施の形態について説明する。図4は第2の実施の形態としてアルカリ亜鉛電池1Aの構成を示している。このアルカリ亜鉛電池1Aは、正極活物質として、化学酸化法で製作された球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと、二酸化マンガンを使用したものである。この図4において、図1と対応部分には、同一符号を付し、その詳細説明は省略する。

【0046】このアルカリ亜鉛電池1Aは、電池缶2と、正極合剤3Aと、セパレータ4と、負極合剤5と、

集電ピン6と、負極端子部材7とから構成されている。

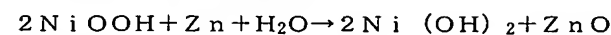
【0047】正極合剤3Aは、中空円筒状をしており、電池缶2の内部に配される。この正極合剤3Aは、正極活物質としての、化学酸化で作成され、粒子の形状が球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガン、導電剤としての炭素粉および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。

【0048】その他の構成は、図1に示すアルカリ亜鉛電池1と同様に構成され、同様に作製される。

【0049】図4に示すアルカリ亜鉛電池1Aにおいても、負極の集電は、負極端子板8に溶接された集電ピン6が負極合剤5に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤3Aと電池缶2とが接続されることで確保されている。

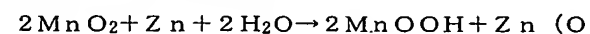
【0050】このアルカリ亜鉛電池1Aにおける放電反応および理論起電力は以下の通りである。

$\text{NiOOH}-\text{Zn}$ の放電反応：



理論起電力： $E_0 = 1.74\text{V}$

MnO_2-Zn の放電反応：



$\text{H})_2$

理論起電力： $E_0 = 1.5 \sim 1.65\text{V}$

【0051】このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルから、水酸化ニッケルが生成される。また、二酸化マンガンから、オキシ水酸化マンガンが生成される。図4に示すアルカリ亜鉛電池1Aを、上述した4種の条件で特性評価を行った。

【0052】ここでは、以下の実施例17～64のアルカリ亜鉛電池1Aを検討した。実施例17～32は、正極合剤1に使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルに、化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が球状であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量を0.005～0.7質量%の範囲で変化させたものを用いた。そして、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの配合比は、正極活物質全体に対してベータ型オキシ水酸化ニッケルが質量%で50%の配合比とした。それ以外は実施例1～16と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。これら実施例17～32を上述の試験条件で測定した結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

	$\beta\text{-NiOOH}$ の配合比 (質量%)	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60℃20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60℃20日間 保存後 (h)	
実施例17	50%	0.005	48	36	25	25	21	16
実施例18		0.01	48	36	25	25	21	16
実施例19		0.03	48	36	25	25	21	16
実施例20		0.05	48	36	25	25	21	16
実施例21		0.11	48	36	25	25	21	16
実施例22		0.24	48	36	25	25	21	16
実施例23		0.38	48	36	25	25	21	16
実施例24		0.4	48	36	25	25	21	16
実施例25		0.47	48	36	25	25	21	16
実施例26		0.51	48	36	25	25	19	24
実施例27		0.53	48	31	35	25	18	38
実施例28		0.55	48	25	48	25	12	52
実施例29		0.58	48	20	58	25	10	60
実施例30		0.61	48	17	65	25	9	64
実施例31		0.64	48	15	69	25	8	68
実施例32		0.7	48	13	73	25	8	68

* 放電条件：温度20℃、1.5W定電力、放電終止電圧1.0V

** 放電条件：温度20℃、0.1W定電力、放電終止電圧1.0V

【0054】実施例33～48は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で30%とした以外は実施例17～32と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。これら実

施例33～48を上述の試験条件で測定した結果を表3に示す。

【0055】

【表3】

	β -NiOOH の配合比 (質量%)	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60℃20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60℃20日間 保存後 (h)	
実施例 3 3	30%	0.005	42	32	24	24	21	13
実施例 3 4		0.01	42	32	24	24	21	13
実施例 3 5		0.03	42	32	24	24	21	13
実施例 3 6		0.05	42	32	24	24	21	13
実施例 3 7		0.11	42	32	24	24	21	13
実施例 3 8		0.24	42	32	24	24	21	13
実施例 3 9		0.38	42	32	24	24	21	13
実施例 4 0		0.4	42	32	24	24	21	13
実施例 4 1		0.47	42	32	24	24	20	17
実施例 4 2		0.51	42	27	38	24	19	21
実施例 4 3		0.53	42	21	50	24	15	38
実施例 4 4		0.55	42	17	60	24	13	46
実施例 4 5		0.58	42	16	62	24	12	50
実施例 4 6		0.61	42	16	64	24	11	54
実施例 4 7		0.64	42	14	67	24	10	58
実施例 4 8		0.7	42	12	71	24	10	58

* 放電条件: 温度 20℃、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

** 放電条件: 温度 20℃、0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

【0056】実施例 4 9～6 4 は、正極活物質全体に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの割合を質量%で 10%とした以外は実施例 1 7～3 2 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。これら実

施例 4 9～6 4 を上述の試験条件で測定した結果を表 4 に示す。

【0057】

【表 4】

	β -NiOOH の配合比 (質量%)	硫酸根の 含有量 (質量%)	重負荷放電時間*		自己 放電率 (%)	軽負荷放電時間**		自己 放電率 (%)
			製作 直後 (min)	60℃20日間 保存後 (min)		製作 直後 (h)	60℃20日間 保存後 (h)	
実施例 4 9	10%	0.005	30	22	27	24	22	8
実施例 5 0		0.01	30	22	27	24	22	8
実施例 5 1		0.03	30	22	27	24	22	8
実施例 5 2		0.05	30	22	27	24	22	8
実施例 5 3		0.11	30	22	27	24	22	8
実施例 5 4		0.24	30	22	27	24	22	8
実施例 5 5		0.38	30	22	27	24	22	8
実施例 5 6		0.4	30	22	27	24	22	8
実施例 5 7		0.47	30	22	27	24	22	8
実施例 5 8		0.51	30	18	40	24	20	17
実施例 5 9		0.53	30	13	57	24	17	29
実施例 6 0		0.55	30	11	63	24	15	38
実施例 6 1		0.58	30	10	67	24	14	42
実施例 6 2		0.61	30	10	67	24	13	46
実施例 6 3		0.64	30	9	70	24	12	50
実施例 6 4		0.7	30	8	70	24	12	50

* 放電条件: 温度 20℃、1.5W 定電力、放電終止電圧 1.0V

** 放電条件: 温度 20℃、0.1W 定電力、放電終止電圧 1.0V

【0058】表 2 の測定結果により、図 5 および図 6 のベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量と、60℃20 日保存後の放電時間及び自己放電率との関係曲線が得られる。図 5 は、重負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。図 6 は、軽負荷放電の場合、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示している。

【0059】図 5 により、重負荷放電の場合、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。即ちオキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が 0.5 質量%を超える場合、自己放電率が高くなるため、電池の保存特性が低下する。

【0060】図 6 により、軽負荷放電の場合も、放電時間が長く、自己放電率が低くなるベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量は 0.5 質量%以下の範囲である。

【0061】また、表 3 および表 4 の測定結果により、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比を 30%、10

% (質量%) に変化させても硫酸根の含有量の特定 (0.5 質量%以下) による効果が確認できる。

【0062】このように、化学酸化法で製作されたベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が 0.5 質量%以下の範囲とすることで、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。また、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合して用いることにより、正極/負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくすることが可能となる。また、安価な二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減することが可能となる。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量 (電池容量) を得ることが可能となる。

【0063】また、表 2～表 4 の測定結果により、アルカリ亜鉛電池 1 A の製作直後の放電時間は、硫酸根の含有量による影響がないことを確認した。

【0064】なお、上述の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、これに限定されるものではない。例えば二次電池にもこの発明を適用できる。

【0065】また、上述の発明の実施の形態では、有底円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池にもこの発明を適用できる。

【0066】

【発明の効果】この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極活物質として化学酸化法で製作され、粒子形状が球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用い、その硫酸根の含有量を0.5質量%以下の範囲とするものであり、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができる。

【0067】また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、化学酸化法で製作され、粒子形状が球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンを混合した正極活物質を使用し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含まれる硫酸根の量が0.5質量%以下の範囲とするものであり、保存特性に優れたアルカリ亜鉛電池を得ることができ、またこの発明に係るアルカリ亜鉛電池によれば、正極/負極の反応面積を減少させることなく、正極の充填容量を大きくでき、さらに、二酸化マンガンを使用することにより、電池のコストを削減できる。

【0068】また、この発明に係るアルカリ亜鉛電池に

よれば、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池の構成例を示す図である。

【図2】重負荷放電の場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

【図3】軽負荷放電の場合、オキシ水酸化ニッケルの硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

【図4】第2の実施の形態としてのアルカリ亜鉛電池の構成例を示す図である。

【図5】重負荷放電の場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比50%時、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

【図6】軽負荷放電の場合、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合比50%時、硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係を示す図である。

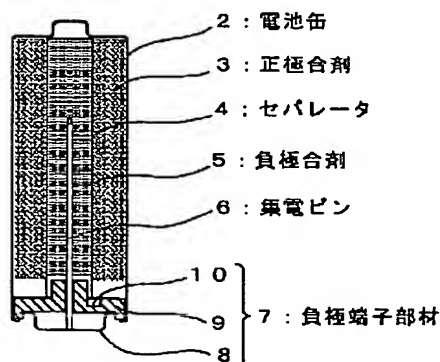
【符号の説明】

1, 1A・・・アルカリ亜鉛電池、2・・・電池缶、3, 3A・・・正極合剤、4・・・セパレータ、5・・・負極合剤、6・・・集電ピン、7・・・負極端子部材、8・・・負極端子板、9・・・ガスケット、10・・・安全弁

【図1】

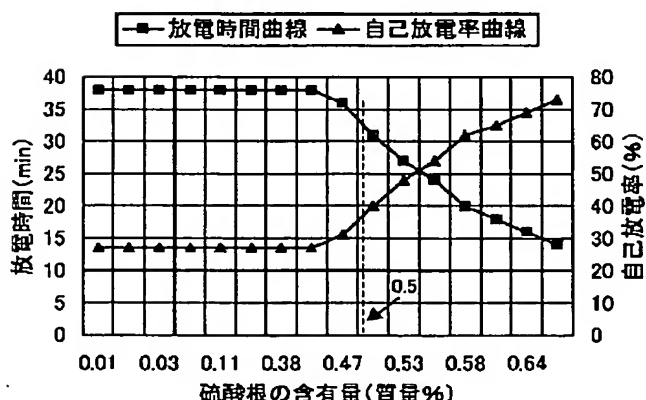
第1の実施の形態のアルカリ亜鉛電池

1



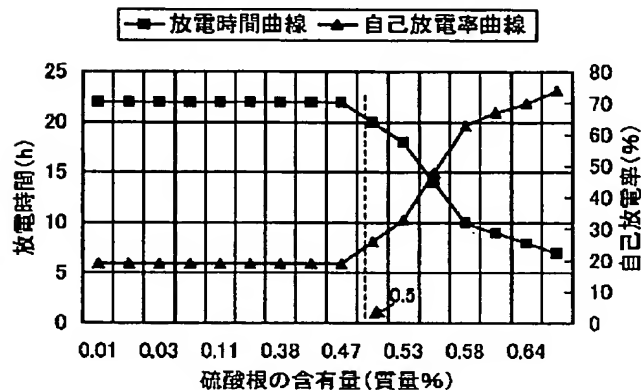
【図2】

β -NiOOHの硫酸根の含有量と、放電時間及び自己放電率との関係 (重負荷放電の場合)



【図3】

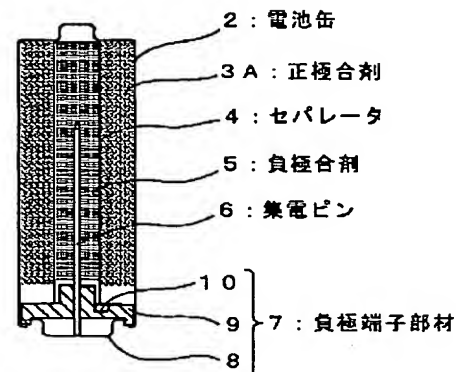
β -NiOOHの硫酸根の含有量と、
放電時間及び自己放電率との関係
(軽負荷放電の場合)



【図4】

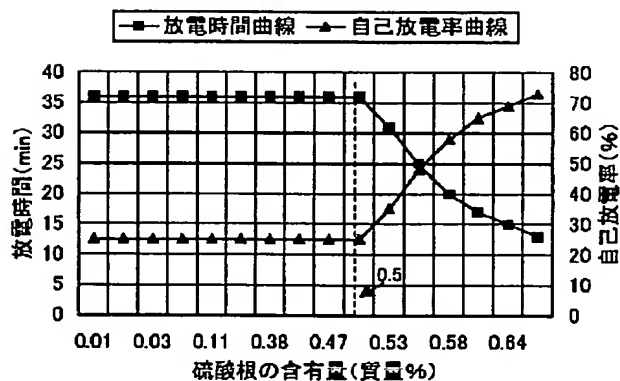
第2の実施の形態のアルカリ亜鉛電池

1 A



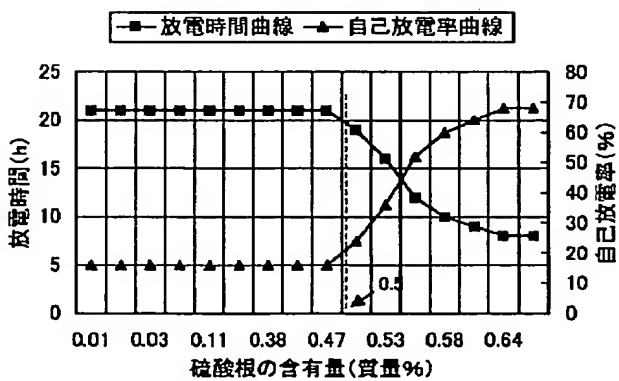
【図5】

β -NiOOHの配合比50%時、
硫酸根の含有量と、放電時間及び
自己放電率との関係(重負荷放電の場合)



【図6】

β -NiOOHの配合比50%時、
硫酸根の含有量と、放電時間及び
自己放電率との関係(軽負荷放電の場合)



フロントページの続き

(72) 発明者 本田 一良
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内
(72) 発明者 大矢 邦泰
福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA03 AA14 BB11 CC02
CC14 EE01 EE06 FF07 FF31
FF38 HH01
5H050 AA02 AA08 AA09 AA19 BA04
CA03 CA05 CB13 FA07 FA17
GA15 HA01